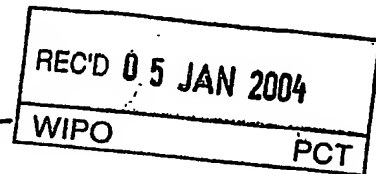


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH
 RULE 17.1(a) OR (b)



PCT/EP 03 / 12365



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
 einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 57 390.5

Anmeldetag: 06. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber: Ecolab GmbH & Co oHG, Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Saure Solids

IPC: C 11 D 17/00

BEST AVAILABLE COPY

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 7. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
 Der Präsident
 Im Auftrag

Faust

Patentanmeldung

E 10015

"Saure Solids"

Die Erfindung betrifft saure Reinigungszusammensetzungen in festen Blöcken, die als saure Komponenten Zitronensäure und eine oder mehrere Säuren, ausgewählt aus adipin-, Bernstein- und Glutarsäure enthalten.

Die Erfindung betrifft auch die Herstellung und Verwendung dieser Reinigungsmittelblöcke.

Reinigungsmittel für harte Oberflächen, die sich für den Einsatz in öffentlichen Gebäuden und anderen Bereichen (im institutionellen und nicht-institutionellen Umfeld) eignen, können in einer Vielzahl unterschiedlicher Formen vorliegen. Diese Reinigungsmittel sind typischerweise flüssige Formulierungen, und zwar entweder nicht-wässrige organische Reinigungsformulierungen oder wässrige Reinigungsformulierungen, die nach Verdünnung zu gebrauchsfertigen Lösungen neutral, sauer oder alkalisch sein können. Organische Reinigungsformulierungen werden gewöhnlich in einem organischen Grundmaterial, beispielsweise einem Lösungsmittel oder einem Tensid, hergestellt. Diese Formulierungen können außerdem eine Vielzahl von Zusatzstoffen, wie Sequestrierungsmittel, Korrosionsinhibitoren usw., enthalten.

Wässrige neutrale, saure oder alkalische Reinigungsmittel in den in gebrauchsfertigen Lösungen vorhandenen Konzentrationen werden typischerweise so formuliert, dass eine größere Menge eines wässrigen Verdünnungsmittels und kleinere, jedoch wirksame Mengen an Tensiden, Hilfslösungsmitteln und Sequestrierungsmittel verwendet werden. Vielfach werden diese Reinigungsmittel als wässriges Konzentrat verwendet und zur Bildung der gebrauchsfertigen Lösung mit Wasser verdünnt. Diese verdünnten

flüssigen Reinigungsformulierungen haben sich für eine Vielzahl von Einsatzbereichen als nützlich erwiesen. Jedoch verursachen verdünnte flüssige Reinigungsformulierungen, die einen größeren Anteil eines wässrigen oder organischen Verdünnungsmittel enthalten, oft hohe Transportkosten für das Lösungsmittel oder das Wasser. Außerdem können Reinigungskonzentrate in flüssiger Form oft verunreinigt sein oder auch verderben, eine Phasentrennung erfahren und unbrauchbar werden. Außerdem können flüssige Substanzen verschüttet oder verspritzt oder anderweitig falsch gebraucht werden, so dass beim Kontakt des Anwenders mit dem alkalischen oder sauren Konzentrat ein Sicherheitsrisiko besteht. Hierfür könnten blockförmige Reinigungsmittel eine vorteilhafte Alternative sein. Es ist bekannt, dass anorganische, alkalische Feststoffe mit bekannten Techniken gegossen werden können. Fernholz, US-Reissue-Patent 32818 lehrt ein Reinigungsmittel in Form eines festen Blocks, das einen hohen Anteil Alkali enthält. Morganson et al., US-Patent 4,624,713 lehrt ein festes Spülmittel, das einen Abgaberegulierer enthält, um die Abgabe des Spültensids variieren zu können. Heile et al., US-Patente 4,680,134 und 4,595,520, lehren ein Reinigungsmittel mit wenig Alkali, das wahlweise verschiedene anorganische Feststoffe enthalten kann. Feste anorganische Düngemittel sind in den US-Patenten 4,175,943 von Jordan et al. und 4,260,592 von Corver et al offenbart. Diese Patentschriften beziehen sich hauptsächlich auf teilchenförmige anorganische Düngemittelzusammensetzungen, die ein auf die Düngung von wachsendem Pflanzengewebe hin optimiertes Stoffgemisch enthalten. Diese Formulierungen sind nicht sehr sauer und enthalten auch keine Inhaltsstoffe, die die Reinigungsleistung von sauren Reinigungsmitteln erbringen.

Außer dem Aufschmelzen und in Formen gießen von festen Säuren oder der Tablettierung mittels Druck oder Mikrowellen von kristallinen Säuren sind uns keine Technologien zur Lösung des Problems bekannt.

Die Versuche zur Herstellung saurer Solids durch Kristallisation aus übersättigten Lösungen scheiterten immer wieder daran, dass die Mischungen entweder unregelmäßig

auskristallisierten, trotz Übersättigung nicht fest wurden oder sich in feste und flüssigen Phasen trennten.

- Bei vielen Mischungen wurden später bei der Lagerung wieder Wasser ausgeschieden und es traten zum Teil sogar unerwünschte Reaktionen auf, wie z.B. Zerfall unter Gasbildung.

Auch durch Adduktbildung mit Harnstoff konnten keine lagerstabilen sauren Solids produziert werden.

Alle bisherigen Versuche, feste Säuren zu schmelzen und in Formen zu sauren Solids erstarren zu lassen, scheiterten. Voraussetzung ist nämlich zum einen, dass diese Säuren einen Schmelzpunkt unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur haben. Dabei soll der Schmelzpunkt vorzugsweise zwischen 60 und 80°C liegen. Es ist insbesondere zu berücksichtigen, dass eine Abfüllung in ein Standardverpackungsmaterial bestehend aus Polyethylen aus materialspezifischen Gründen nicht oberhalb von 70°C stattfinden kann. Das bedeutet wiederum, dass bei Temperaturen um und unter 70 °C eine Fließfähigkeit gewährleistet sein muss, damit eine störungsfreie Abfüllung durchgeführt werden kann.

Demzufolge stellt sich die vorliegende Erfindung die Aufgabe, saure blockförmige Reinigungsmittel, sogenannte saure Solids zur Verfügung zu stellen, die die Anforderungen hinsichtlich Herstellungsprozess, Lagerstabilität und Verwendbarkeit in bestehenden Solidverfahren, vorzugsweise verpackt in PE-Kapseln, sowie Reinigungswirkung erfüllen.

Dementsprechend ist Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ein saures blockförmiges Reinigungsmittel, enthaltend die Komponenten

- a) Zitronensäure und

b) eine oder mehrere Säuren, vorzugsweise wenigstens zwei und ganz besonders bevorzugt alle drei Säuren ausgewählt aus Adipin-, Bernstein- und Glutarsäure.

Für den Fall, dass alle drei Säuren vorliegen, ist es besonders günstig, wenn die genannten Säuren in dem Verhältnis zueinander stehen, wie es im von der Fa. BASF derzeit vertriebenen Produkt Sokalan® DCS vorliegt.

Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel hat in der bevorzugten Ausführungsform einen Gesamtgehalt an Wasser von höchstens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 15 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von weniger als 13 Gew.-% bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel.

Dabei liegt die Untergrenze des Gesamtgehalts an Wasser im erfindungsgemäßen Reinigungsmittel vorzugsweise bei wenigstens 1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 3 Gew.-% bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels liegt dann vor, wenn das Verhältnis der Komponenten a) : b) gleich (20 bis 60) : (20 bis 60), vorzugsweise gleich (30 bis 50) : (30 bis 50) ist.

Es ist ebenfalls eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels, dass das saure blockförmige Reinigungsmittel als zusätzliche saure Komponente c) eine Säure ausgewählt aus Milchsäure, Phosphorsäure, Alkylbenzolsulfonsäure oder den Alkansulfonsäuren mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkan-Kette enthält, wobei besonders bevorzugt ist, wenn als zusätzliche saure Komponente c) Milchsäure vorliegt.

Sofern sowohl eine Säure aus den Gruppen a) und b) als auch eine Säure aus der Gruppe c) vorliegt, ist es für das erfindungsgemäße Reinigungsmittel besonders günstig, wenn das Verhältnis der Komponenten a) : b) : c) gleich (20 bis 60) : (20 bis 60) : (10 bis 30), besonders bevorzugt gleich (30 bis 50) : (30 bis 50) : (10 bis 30) ist.

Zusätzlich zu den bereits genannten Inhaltsstoffen sind weitere bevorzugte Inhaltsstoffe des erfindungsgemäßen Reinigungsmittelblocks Hilfs- und Wirkstoffe ausgewählt aus den reinigungsaktiven und entschäumenden Tensiden, sonstige Entschäumer, antimikrobielle Komponenten und sonstigen Komponenten, die zum Erreichen der gewünschten Wirkung zweckmäßig sind.

Dabei enthält das erfindungsgemäße Reinigungsmittel als tensidische Komponenten vorzugsweise wenigstens ein Tensid, ausgewählt aus den nichtionischen, anionischen, kationischen, amphoteren und polymeren Tensiden.

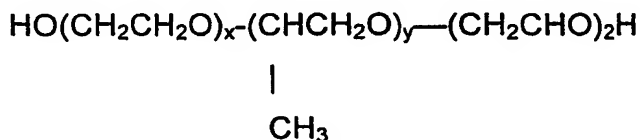
Tenside bewirken eine Änderung der Oberflächenspannung der fertigen Zusammensetzungen, unterstützen die Entfernung und die Suspendierung von Schmutz durch Emulgieren des Schmutzes, der dann durch anschließendes Nachspülen entfernt werden kann.

Anionische Tenside sind nützlich zur Entfernung ölhaltiger Verschmutzungen. Im allgemeinen sind anionische Tenside stärker hydrophob, so dass sie bei Reinigungsvorgängen wie dem Waschen harter Oberflächen und im Wäschereibetrieb zur Reinigung von Gegenständen mit Ölablagerungen eingesetzt werden können. Zu den für die Erfindung nützlichen Tensiden gehören unter anderem Sulfate, Sulfonate und Carboxylate, wie beispielsweise Alkylcarboxylatsalze. Beispiele für anionische Tenside sind Alkylsulfate und -sulfonate, Alkylethersulfate und -sulfonate, Alkylarylsulfate und -sulfonate, Arylsulfate und -sulfonate und sulfatierte Fettsäureester. Zu den bevorzugten anionischen Tensiden gehören Linearalkylsulfate und -sulfonate sowie Alkylbenzylsulfate und -sulfonate. Bevorzugter sind Alkylgruppen mit einer Kohlenstoffkettenlänge zwischen etwa C_8 und C_{18} ; die bevorzugte Arylgruppe ist Benzyl.

Nichtionische Tenside, die sich allgemein als nützlich für die Erfindung erwiesen haben, sind Tenside, die Ethylenoxidanteile, Propylenoxidanteile und Gemische davon enthal-

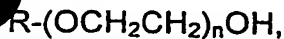
ten. Diese nichtionischen Tenside haben sich als pH-stabil in saurer Umgebung sowie als wirksam bei der Reinigung und der Schmutzsuspension herausgestellt.

Zu den nichtionischen Tensiden, die für die Erfindung von Nutzen sind, gehören nicht-ionische Polyoxyalkylentenside wie C₈₋₂₂ Normal-Fettalkoholethylenoxide oder Propylenoxidkondensate (d.h. Kondensationsprodukte von einem Mol Fettalkohol mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 2 bis 20 Mol Ethylenoxid oder Propylenoxid); Polyoxypropylen-Polyoxyethylen-Kondensate mit der Formel HO(C₂H₄O)_x(C₃H₆O)_yH wobei (C₂H₄O)_x mindestens 15 % des Polymers ausmacht und (C₃H₆O)_y 20 bis 90 % des Gesamtgewichts der Verbindung ausmacht; Alkylpolyoxypropylen-Polyoxyethylen-Kondensate mit der Formel RO-(C₃H₆O)_x(C₂H₄O)_yH wobei R eine C₁₋₁₅-Alkylgruppe bedeutet und x und y jeweils für eine ganze Zahl zwischen 2 und 98 stehen; Polyoxylalkylenglycole; mit Butylenoxid überbrücktes Alkoholethoxylat mit der Formel (R(OC₂H₄)_y(OC₄H₉)_xOH, wobei R eine C-18-Alkylgruppe bedeutet, y für eine Zahl zwischen etwa 3,5 und 10 und x für eine ganze Zahl zwischen etwa 0,5 und 1,5 stehen; Benzylether von Polyoxyethylen und Kondensate von Alkylphenolen mit der Formel R(C₆H₄)(OC₂H₄)_xOCH₂C₆H₅ wobei R eine C₆₋₂₀-Alkylgruppe und x eine ganze Zahl zwischen 5 und 40 bedeuten; und Alkylphenoxypolyoxyethylenethanole mit der Formel R(C₆H₄)(OC₂H₄)_xOH, wobei R eine C₈₋₂₀-Alkylgruppe und x eine ganze Zahl zwischen 3 und 20 bedeuten. Zwei bestimmte Arten nichtionischer Tenside haben sich als bevorzugte wirksame Schmutzträgerwirkstoffe in der erfindungsgemäßen festen Reinigungszusammensetzung erwiesen. Zum einen haben sich Polyoxypropylen-Polyoxyethylen-Blockpolymere als nützlich für die Erfindung erwiesen. Diese Polymere haben die allgemeine Formel:



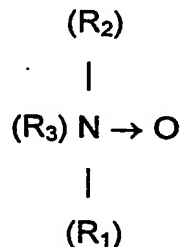
wobei im Mittel x = 0-150, vorzugsweise 2-128, y = 0-150 vorzugsweise 16-70, und z = 0-150, vorzugsweise 2-128. Bevorzugter sind die in der Erfindung verwendeten Poly-

oxypropylen-Polyoxyäthylen-Blockcopolymeren mit $x = 2-40$, $y = 30-70$ und $Z = 2-40$. Nichtionische Blockcopolymeren mit dieser Formel sind wegen der verringerten Schaumbildung, die sie verleihen, für viele Anwendungsfälle wünschenswert. Eine zweite bevorzugte Gruppe von nichtionischen Tensiden, die für die Erfindung nützlich und für andere Anwendungsfälle wünschenswert sind, bilden die Alkoholethoxylate. Diese nichtionischen Tenside werden durch Umsetzen eines Alkoholsalzes (RO^-Na^+), wobei R für eine Alkoholgruppe oder einen aromatischen Alkylanteil steht, mit einem Äthylenoxid gebildet. Bevorzugte Alkoxylate sind allgemein C_8-22 -Alkylalkyloxylate wie Laurylethoxylat, die folgende allgemeine Formel haben:



wobei der Wert von n zwischen 1 und 100 liegen kann. Statt dem Alkylanteil kann aber auch je nach ökologischen Anforderungen ein C_{1-12} -Alkylphenol-Strukturteil bevorzugt sein.

Zu den zur Verwendung in sauren Systemen besonders gut geeigneten Tensiden gehören die Aminoxyd tenside. Geeignete Aminoxyde haben die Formel



wobei R_1 ein C_8-C_{20} -Alkyl oder eine C_8-C_{20} -Alkylamido- C_2-C_5 -Alkylgruppe bedeutet und R_2 und R_3 jeweils für ein niederes C_1-C_4 -Alkyl oder ein niederes C_1-C_4 -Hydroxyalkyl stehen. Vorzugsweise sind sowohl R_2 als auch R_3 Methyl, Äthyl oder 2-Hydroxyethyl. Bevorzugte Vertreter dieser Gruppe sind beispielsweise Lauryl(dimethyl)aminoxid (Ninox[®]L, Stephan Chemical Co., Northfield, IL), Cocodimethylaminoxid (Ninox[®]C), My-

ristyl(dimethyl)aminoxid (Ninox[®]M), Stearyl(dimethyl)aminoxid (Schercamox[®]DMS, Scher Chemicals, Inc., Clifton, N.J.), Coco(bis-hydroxyethyl)aminoxid (Schercamox[®]CMS), Talg(bis-hydroxyethyl)aminoxid und Cocoamidopropyl(dimethyl)aminoxid (Ninox[®]CA). Obwohl diese Tenside in alkalischen Lösungen nichtionisch sind, nehmen sie in sauren Lösungen kationische Eigenschaften an.

Kationische Tenside können ebenfalls in quaternären Ammoniumverbindungen in dem erfindungsgemäßen sauren Reinigungsmittel verwendet werden. Als keimhemmend für die Erfindung sind auch kationische Tenside nützlich, einschließlich quartärer Ammoniumchlorid-tenside wie N-alkyl(C₁₂₋₁₈)dimethylbenzylammoniumchlorid, N-Tetradecyldimethylbenzylammoniumchloridmonohydrat, N-Alkyl(C₁₂₋₁₄)dimethyl-1-naphthylmethylammoniumchlorid, die von Herstellern wie Stephan Chemical Company im Handel erhältlich sind.

Die Tensidzusammensetzung kann ein Gemisch von nichtionischen und anionischen Tensiden umfassen. Bevorzugt ist als nichtionisches Tensid ein C₆₋₁₂-Alkylphenolethoxylat mit etwa 5 bis 15 Mol EO und als anionisches Tensid ein lineares Alkylsulfat oder -sulfonat mit einer Alkylkette von etwa C₈₋₁₈. Insgesamt macht die Tensidzusammensetzung bei dieser bevorzugten Art etwa 10 bis 70 Gew.-% aus, wobei das anionische Tensid etwa 0 bis 60 % und am meisten bevorzugt 1 bis 55 Gew.-% der gesamten Zusammensetzung ausmacht.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel werden üblicherweise nicht unverpackt vertrieben und verwendet. Wie bereits in der Beschreibung dargelegt, werden derartige Produkte in der Regel in Kunststoff-Kapseln abgefüllt und bleiben auch in der Anwendung in diesen Kapseln.

Dementsprechend ist eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, dass das saure blockförmige Reinigungsmittel von einer Kunststoff-Kapsel, die besonders bevorzugt im wesentlichen aus Polyethylen besteht, umgeben ist.

- Vorzugsweise ist die erfindungsgemäße Ausführungsform des sauren blockförmigen Reinigungsmittels bei Raumtemperatur, besonders bevorzugt bis zu Temperaturen von 35 °C und ganz besonders bis zu Temperaturen von 50 °C fest.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen sauren blockförmigen Reinigungsmittels, umfassend

- a) das Vorlegen von Wasser, das vorzugsweise vollentsalzt ist, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Menge an Wasser so zu wählen ist, dass der Gesamtgehalt an Wasser höchstens 20 Gew.-%, bevorzugt weniger als 15 Gew.% und besonders bevorzugt weniger als 13 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel, beträgt,
- b) die Zugabe der erfindungsgemäß enthaltenen Säuren und gegebenenfalls weiterer Hilfs- und Wirkstoffe
- c) das Abkühlen der Mischung, vorzugsweise in einer Kunststoff-Kapsel, besonders bevorzugt in einer Polyethylen-Kapsel, auf Raumtemperatur.

Dieser so dargestellte Vorgang des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens kann als Schmelz-Löse-Vorgang verstanden werden. Es wird dabei vorzugsweise von wasserfreien Ausgangskomponenten ausgegangen, was insbesondere auf die Säuren zutrifft.

Es ist aber genauso möglich, dass Säuren verwendet werden, die Kristallwasser oder sonstigen Wassergehalt mitbringen. Dabei ist es aber insbesondere bevorzugt, dass die Komponenten a) und b) wasserfrei sind. Es kann von Fall zu Fall bevorzugt sein, dass die Komponente c) einen Teil oder die Gesamtmenge der erforderlichen Wassermenge mit ins Herstellverfahren einbringt.

Durch das Vorlegen der genannten Mengen an Wasser wird erreicht, dass der Vorgang bei ausreichend niedriger Temperatur durchgeführt werden kann.

Außerdem trägt die Gesamtmenge an Wasser dazu bei, dass das Produkt auch noch bei Temperaturen um 50 bis 75 °C fließfähig und in Kunststoff-Kapseln abfüllbar ist.

Das spielt insbesondere deshalb eine große Rolle, weil es dadurch möglich wird, die Schmelze in den üblicherweise für derartige Schmelzblöcke verwendeten temperatursensiblen Kapseln aus Polyethylen (PE) abzufüllen. Aufgrund der Tatsache, dass die Hersteller von PE-Kapseln versuchen, immer mehr Material einzusparen, wodurch die Kapsel-Wandungen noch dünner als bisher schon werden, erhöht die Bedeutung dieser Thematik noch mehr. In mehreren Versuchen kam es sogar so weit, dass in den Polyethylen-Kapseln Löcher entstanden, was natürlich ein schwerwiegendes Qualitäts-Problem darstellt.

Bei der genannten erfindungsgemäßen Herstellung ist es bevorzugt, dass bei der genannten Zugabe der Säuren zunächst die gegebenenfalls zu verwendende Säure c), danach die Säure a) und zuletzt die Säure b) zugesetzt wird.

Darüber hinaus ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen sauren blockförmigen Reinigungsmittels zur Herstellung wässriger Reinigungslösungen durch Verdünnen mit Wasser um einen Faktor zwischen 20 und 10.000.

Außerdem ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung einer Reinigungslösung, die durch Verdünnen eines erfindungsgemäßen sauren blockförmigen Reinigungsmittels mit Wasser um einen Faktor zwischen 20 und 10.000 erhältlich ist, zur Reinigung von Oberflächen im institutionellen, industriellen und landwirtschaftlichen Bereich, wobei es bevorzugt ist, derartige Reinigungslösungen zur Geschirr- oder Membran-Reinigung zu verwenden.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer Reinigungslösung, die durch Verdünnen eines erfindungsgemäßen sauren blockförmigen Reinigungsmittels mit Wasser um einen Faktor zwischen 20 und 10.000 erhältlich ist, zur Geschirr- oder Membran-Reinigung.

Beispiele

- Durch die in den Tabellen 1 bis 3 dargestellten Versuche wird die Erfindung beispielhaft verdeutlicht.

Tabelle 1:

Zusammensetzungen (Gew.-%) von beispielhaften erfindungsgemäßen und Vergleichsformulierungen

Inhaltsstoffe	E1	E2	E3	E4	V1	V2	V3
Zitronensäure	40	40	40	42,5	60	60	50
Adipinsäure	~ 13,6	~ 13,6	~ 13,6	~ 13,6			
Bernsteinsäure	~16	~16	~16	~16			
Glutarsäure	~10,4	~10,4	~10,4	~10,4			
Milchsäure	9	8					
Phosphorsäure		1					
Alkylbenzol-sulphonsäure			1				
Methansulfon-säure			9				
Glykolsäure						25	
Maleinsäure					20		
Ges.-Wasser	11	11	10	15	20	15	50

*Ges.-Wasser bedeutet den gesamten Anteil an Wasser, der rezepturgemäß in der Formulierung vorliegt (incl. dem in den Rohstoffen bereits vorliegenden Kristallwasser)

Tabelle 2:

Bewertung der in Tabelle 1 genannten erfindungsgemäßen und Vergleichsformulierungen im Herstell-Prozess aufgrund ihrer Handhabbarkeit bei Temperaturen um 70°C

Formulierung	Eigenschaften im Herstell- und Abfüll-Prozess
E1	Stellt bei ca. 75 °C eine klare Schmelz-Lösung dar und ist bei <70 °C frei fließend und lässt sich bei <70 °C problemlos abfüllen
E2	Stellt bei ca. 75 °C eine klare Schmelz-Lösung dar und ist bei <70 °C frei fließend und lässt sich bei <70 °C problemlos abfüllen
E3	Stellt bei ca. 75 °C eine klare Schmelz-Lösung dar und ist bei <70 °C frei fließend und lässt sich bei <70 °C problemlos abfüllen
E4	Stellt bei ca. 75 °C eine klare Schmelz-Lösung dar und ist bei <70 °C frei fließend und lässt sich bei <70 °C problemlos abfüllen
V1	Stellt bei ca. 75 °C eine klare Schmelz-Lösung dar und ist bei <70 °C frei fließend und lässt sich bei <70 °C problemlos abfüllen
V2	Stellt bei ca. 75 °C eine klare Schmelz-Lösung dar und ist bei <70 °C frei fließend und lässt sich bei <70 °C problemlos abfüllen
V3	Der Schmelzpunkt liegt erst oberhalb von 100 °C; die Handhabung im Herstell- und Abfüll-Prozess ist bei den üblicherweise bevorzugten Temperaturen von ca. 70°C negativ zu beurteilen

Tabelle 3:

Bewertung der in Tabelle 1 genannten erfindungsgemäßen und Vergleichsformulierungen bezüglich der Beschaffenheit des vorliegenden Endproduktes

Formulierung	Beschaffenheit des Endproduktes
E1	Bei Raumtemperatur und 35°C fester saurer Schmelzblock
E2	Bei Raumtemperatur und 35°C fester saurer Schmelzblock
E3	Bei Raumtemperatur und 35°C fester saurer Schmelzblock
E4	Bei Raumtemperatur und 35°C fester saurer Schmelzblock
V1	Aufgrund von Auskristallisationsvorgängen liegt nach der Herstellung ein inhomogenes 2-Phasen-Endprodukt vor
V2	Die Konsistenz des Endproduktes ist zu weich bzw. pastös: das Endprodukt ist in dieser Konsistenz für eine Anwendung als saurer Reinigungsmittel-Schmelzblock nicht geeignet
V3	Bei Raumtemperatur und 40°C fester saurer Schmelzblock

Wie bei Analyse der Ergebnisse gemäß den Tabellen 2 und 3 ersichtlich ist, erfüllen nur die erfindungsgemäßen Formulierungen E1 bis E4 die Anforderungen, die an anwendungstaugliche saure Reinigungsmittel-Schmelzblöcke gestellt werden.

Patentansprüche

1. Saures blockförmiges Reinigungsmittel, enthaltend die Komponenten
 - a) Zitronensäure und
 - b) eine oder mehrere Säuren, ausgewählt aus Adipin-, Bernstein- und Glutarsäure.
2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das saure blockförmige Reinigungsmittel einen Gesamtgehalt an Wasser von höchstens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 15 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von weniger als 13 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel, umfasst.
3. Ausführungsform nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das saure blockförmige Reinigungsmittel einen Gesamtgehalt an Wasser von wenigstens 1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 3 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel, umfasst.
4. Ausführungsform nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das saure blockförmige Reinigungsmittel als Komponente b) wenigstens zwei der Säuren Adipin-, Bernstein- und Glutarsäure enthält.
5. Ausführungsform nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das saure blockförmige Reinigungsmittel als Komponente b) sowohl Adipin-, als auch Bernstein- und Glutarsäure enthält.
6. Ausführungsform nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Komponenten a) : b) gleich (20 bis 60) : (20 bis 60), vorzugsweise gleich (30 bis 50) : (30 bis 50) ist.

7. Ausführungsform nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das saure blockförmige Reinigungsmittel als zusätzliche saure Komponente c) eine Säure ausgewählt aus Milchsäure, Phosphorsäure, Alkylbenzolsulfonsäure oder den Alkansulfonsäuren mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkan-Kette enthält.
8. Ausführungsform nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das saure blockförmige Reinigungsmittel als zusätzliche saure Komponente c) Milchsäure enthält.
9. Ausführungsform nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Komponenten a) : b) : c) gleich (20 bis 60) : (20 bis 60) : (10 bis 30), vorzugsweise gleich (30 bis 50) : (30 bis 50) : (10 bis 30) ist.
10. Ausführungsform nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das saure blockförmige Reinigungsmittel als weitere Komponenten wenigstens ein Tensid, ausgewählt aus den nichtionischen, anionischen, kationischen Tensiden enthält.
11. Ausführungsform nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das saure blockförmige Reinigungsmittel von einer Kunststoff-Kapsel umgeben ist.
12. Ausführungsform nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die genannte Kunststoff-Kapsel im wesentlichen aus Polyethylen besteht.
13. Ausführungsform nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das saure blockförmige Reinigungsmittel bei Raumtemperatur, vorzugsweise bis zu Temperaturen von 35 °C fest bleibt.

14. Verfahren zur Herstellung eines sauren blockförmigen Reinigungsmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, umfassend

a) Vorlegen von Wasser, das vorzugsweise vollentsalzt ist, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Menge an Wasser so zu wählen ist, dass der Gesamtgehalt an Wasser höchstens 20 Gew.-%, bevorzugt weniger als 15 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 13 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Reinigungsmittel, beträgt,

b) Zugabe der Säuren

c) Abkühlen der Mischung, vorzugsweise in einer Kunststoff-Kapsel, besonders bevorzugt in einer Polyethylen-Kapsel, auf Raumtemperatur.

15. Ausführungsform nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass bei der genannten Zugabe der Säuren zunächst die gegebenenfalls zu verwendende Säure c), danach die Säure a) und zuletzt die Säure b) zugesetzt wird.

16. Verwendung eines sauren blockförmigen Reinigungsmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung wässriger Reinigungslösungen durch Verdünnen mit Wasser um einen Faktor zwischen 20 und 10.000.

17. Verwendung von Reinigungslösungen, erhältlich durch Verdünnen eines gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 vorliegenden sauren blockförmigen Reinigungsmittels mit Wasser um einen Faktor zwischen 20 und 10.000 zur Reinigung von Oberflächen im institutionellen, industriellen und landwirtschaftlichen Bereich.

18. Verwendung von Reinigungslösungen, erhältlich durch Verdünnen eines gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 vorliegenden sauren blockförmigen Reinigungsmittels mit Wasser um einen Faktor zwischen 20 und 10.000 zur Membran-Reinigung.

Zusammenfassung

"Saure Solids"

Saure Reinigungszusammensetzungen in festen Blöcken, die als saure Komponenten Zitronensäure und eine oder mehrere Säuren, ausgewählt aus Adipin-, Bernstein- und Glutarsäure enthalten, sowie deren Herstellung und Verwendung.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.